

95575 D/52 YUASA BATTERY CO KK 11.04.80-JP-048385 (12.11.81) H01m-04/24 Alkaline storage battery cathode - is made from nickel oxyhydroxide in sintered body made from nickel fibres	L03 M22 YUAS 11.04.80 *J5 6145-668 L(3-E1B) M(22-H1, 22-H3G)
<p>11.04.80 as 048355 (36DH)</p> <p>Nickel fibres each having a dia. of 14 to 50 microns are produced by the melt spinning method. A porous sintered body is fabricated by sintering the nickel fibres. Cathode active material consisting mainly of nickel oxyhydroxide is packed into the porous sintered body to form a paste type nickel cathode. The cathode has high quality and low cost.</p> <p>In further detail molten nickel is dropped and scattered on a rotary body to form nickel fibres each having a dia. of 14-50 microns and a length of 1 to 50 mm. A 1mm-thick sheet of non-woven fabric of the nickel fibres is sintered at 1000 deg.C in a H₂ for 30 minutes to fabricate a nickel fibre sintered body having a porosity of 25%. The porous sintered body is filled with a slurry contg. 80 wt.% NiOOH, 1 to 5 wt.% Cd(OH)₂, 3 to 5 wt.% Co(OH)₂ and 5 to 10 wt.% Ni powder. The coated body is dried and pressed to fabricate a 0.8mm-thick cathode. (3pp).</p>	69

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-145668

⑫ Int. Cl.³
H 01 M 4/24
4/32
4/80

識別記号

厅内整理番号
2117-5H
2117-5H
7239-5H

⑬ 公開 昭和56年(1981)11月12日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

50 アルカリ蓄電池用ペースト式正極板

株式会社内

20 特 願 昭55-18385

72 発明者 押谷政彦

32 出願 昭55(1980)11月11日

高槻市城西町6番6号湯浅電池
株式会社内

72 発明者 肖島健次

50 出願人 湯浅電池株式会社

高槻市城西町6番6号湯浅電池

高槻市城西町6番6号

明細書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用ペースト式正極板

2. 特許請求の範囲

溶融硫酸法により作った膜径1.4～5.0μのニッケル纖維を焼結した焼結多孔体にオキシ水酸化ニッケルを主成分とする正極活性物質を充填してなることを特徴とするアルカリ蓄電池用ペースト式正極板。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ蓄電池用正極板特にペースト式ニッケル極に係り、高性能で低価格かつ生産性の高いニッケル正極板を提供することを目的とする。

従来アルカリ蓄電池用ニッケル正極板としては焼結式極板及びポケット式極板が一般的に知られているが、焼結式極板は樹木状結体であるため高多孔度にするることは出来ず、目地程度が限界である。又て高価なガーボニルニッケル粉末を多量に使用せざるを得ず、かつ結体の孔が小さいため活

物質の含浸は溶液含浸法と云う繁雑な工程を必要とする。又低多孔度なるが故にエネルギー密度が小さい等が欠点となり、電池容量の増大が要求されている今日、焼結式極板よりもペースト式極板の方が有利な場合が多い。又ポケット式極板は穿孔ニッケル鋼板を加工し、ポケット部を作り、その中に活性物質を充填すると云う構造のため専用極板の作成は困難であり、高率放電には不向きである。更に活性物質利用率も悪いためごく限られた特殊な用途にしか利用出来ない。一方これらの欠点を解消するためペースト式ニッケル極については過去種々検討してきたが、ペースト式極板の特徴として活性物質脱落による寿命短縮及び高率放電特性が焼結式極板に比べて悪いと云う欠点がある。しかし今日これらの点も種々改良されて実用面で問題のない程度になってきた。

本発明はペースト極板の欠点を解消し、高性能で低価格かつ生産性の高いニッケル極を提供するためにペースト式ニッケル極の活性物質の保持性、機械的強度、及び導電性の向上に寄与する極板の

導電心体(以下基板と呼ぶ)について特に工夫したものである。

従来ペースト式極板の基板としては、エクスパンデッドメタル、穿孔ニッケル鋼板、導電性物質からなる織られたスクリーン又はメッシュ等がある。

しかし既存のこれらの基板を用いた場合、接着剤として市販のテトラフルオロエチレン等の有機高分子を混入する必要があるため、導電性が悪化し焼結式極板に比べて高率放電特性が悪く又極板の活物質脱落も顕著であり、アルカリ電池の正極板としては有用なものがなかった。

従って本発明は新規の改善されたペースト極板用基板を提供し、高品質、低価格のペースト式ニッケル極を提供せんとするものである。

本発明の溶融紡糸ニッケル繊維は高多孔度化が可能であり、かつ価格もニッケル粉末とそれほど差がなく焼結体としては、高多孔度な分だけ安価である。本発明は細いニッケル繊維を焼結し、高多孔度の薄い不織布を作り、その中にスラリー状

の活物質をペースティングに依り充填し、極板を作成せんとするものであり、以下本発明の一実施例について詳述する。

ニッケルを溶融し、回転体に滴下飛散させて細い単繊維を作る云わゆる溶融紡糸法に依り、繊維(1)1.4~2.5μ、(2)2.5~5.0μ、(3)5.0~10.0μの3種類の径で長さが1~5.0mmのニッケルの短繊維を作りそれぞれの繊維を用いて草み1cmの不織布を作り、次いでH₂又はN₂等の還元性ガスに於て1000℃で約30分間焼結し、多孔度95%のニッケル繊維焼結体を作成する。この焼結体基板にオキシ水酸化ニッケル8.0% Cd(OH)₂ 5%、Co(OH)₂ 3~5%、ニッケル5~10%等を溶剤でスラリー状にした活物質をペースティングし、乾燥する。しかる後プレスに依り極板草みを0.8cmに縮厚し極板とした。

このようにして得た正極板を使用し対極にニッケル板を用いて単槽池を構成し、充放電特性を調べた。充電は0.1C、放電は0.2C、終止電圧は対Hg/HgOの単槽電位で0.0mVとした。一方これ

らの正極板を使用してニッケルカドミウム蓄電池を作成し、常温5時間率で7時間の充電と1時間率相当の定抵抗放電を行いサイクル寿命試験を実施した。そして50~100回に10時間率で1.5時間充電し、5時間率で1.0V迄放電した時の容積をチェックした。第1図に各極板の高率放電特性、第2図にその極板の寿命サイクルテストの結果を示す。図において(1)はニッケル繊維1.4~2.5μの基板極板、(2)はニッケル繊維2.5~5.0μの基板極板、(3)はニッケル繊維5.0~10.0μの基板極板である。なお点線は従来の焼結式正極板である。第1図より明らかに如く、ニッケル繊維径の粗細に依り、正極板の高率放電特性が異なり、曲線(1)、(2)、(3)に示す如く、繊維径が小さい程良く、1.4~2.5μのニッケル繊維を用いた極板は、従来の粗型焼結式極板と比べて同等の性能が得られた。一方繊維径の太いニッケル線を用いた極板は少し高率放電特性が悪い。これは繊維径の差に依り焼結して出来たニッケル繊維多孔基板の孔径及び表面積が異なるためであり、第1表に示す如く

繊維径が約1.4~2.5μのものは他の2.5~5.0μ、5.0~10.0μの繊維に比べて同じ多孔度でも表面積の大きいことから孔径の小さいことがわかる。孔径が小さいため活物質とブラークとの接触性が良く、そのため特に高率放電特性が良い。

表1

基板	ニッケル繊維		多孔度(%)
	繊維径(μ)	表面積(cm ² /g)	
(1)	1.4~2.5	0.15	91%
(2)	2.5~5.0	0.05	91%
(3)	5.0~10.0	0.02	91%

又これらの極板を用いた電池のサイクル寿命試験の結果は、第2図に示す如く、充放電サイクルの進行に伴ってニッケル繊維径の太い(2)2.5~5.0μ、(3)5.0~10.0μのものはやはり(1)1.4~2.5μの細いものに比べて容積が早く劣化する。一方従来の焼結式極板に比べて(1)のニッケル繊維径が1.4~2.5μのものは同程度以上の性能を有する。これは第1表に示す如くニッケル繊維の繊維径に依り表面積が異なるためである。又同じニッケル繊維で

あってもその製法の差に依りニッケル磁維の形状が異なる。即ち第3図は磁維の作成方法と磁維の切断面形状との関連を図示したもので、(1)は引き伸し法による磁維断面で円形に近く、(2)は切削加工法による磁維断面で矩形に近く、(3)は溶融紡糸法による磁維断面で三日月状である。このように磁維の製法の差に依り形状及び表面積が異なり、溶融紡糸法に依り作った磁維が最も大きくかつ又、その断面形状からも分かる如く、活物質の保持性も優れている事が分った、このように活物質の保持及びその導電性を左右するペースト式極板の基板を本発明の如く、溶融紡糸法による14~25μのニッケル磁維の焼結体を使用する事に依って、従来ペースト式極板の活物質には必ず導電性を良くするためにカーボニルニッケル粉を10~20%混入していたが、本発明の場合5~10%程度と少なくて済み、かつ有機接着剤を必要としないため導電性もすぐれている。

以上の如く本発明は高率放電特性及びサイクル寿命試験性能に於て従来の焼結式極板と同等又は

それ以上の性能を有するペースト式正極板を高価なカーボニルニッケル粉を少ししか使用しないで可能にした点は画期的である。この正極板はニッケルカドミウム電池やニッケル鉄電池等のアルカリ電池に適用出来、工業的価値よりみてきわめて効果が大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に依るニッケル磁維焼結基板を用いた正極板の高率放電特性図、第2図はその極板を用いた電池の充放電サイクルに伴う容量推移の比較特性図、第3図はニッケル磁維の作成方法と出来た磁維の断面形状を示す模型的断面図である、

- (1) ニッケル磁維径14~25μ、
- (2) ニッケル磁維径25~50μ、
- (3) ニッケル磁維径50~100μ、
- (1) 引き伸し法による磁維断面形状、
- (2) 切削加工法による磁維断面形状、
- (3) 溶融紡糸法による磁維断面形状、

出願人 沿海電池株式会社

